

#3

Docket No.: SGL 00/8

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : OSWIN ÖTTINGER ET AL.
Filed : CONCURRENTLY HEREWITH
Title : IMPREGNATED BODIES MADE OF EXPANDED GRAPHITE,
PROCESS FOR PRODUCING SUCH BODIES AND SEALING
ELEMENTS, FUEL CELL COMPONENTS AND HEAT-
CONDUCTING ELEMENTS FORMED OF THE BODIES

10/006418
12/07/01
10/006418
12/07/01

CLAIM FOR PRIORITY

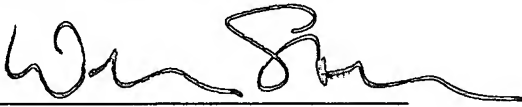
Hon. Commissioner of Patents and Trademarks,
Washington, D.C. 20231

Sir:

Claim is hereby made for a right of priority under Title 35, U.S. Code, Section 119,
based upon the German Patent Application 100 60 839.6, filed December 7, 2000.

A certified copy of the above-mentioned foreign patent application is being submitted
herewith.

Respectfully submitted,



For Applicants

Date: December 7, 2001 WERNER H. STEMER
REG. NO. 34,956

Lerner and Greenberg, P.A.
Post Office Box 2480
Hollywood, FL 33022-2480
Tel: (954) 925-1100
Fax: (954) 925-1101

/kf



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 100 60 839.6

Anmeldetag: 07. Dezember 2000

Anmelder/Inhaber: SGL CARBON AG, Wiesbaden/DE

Bezeichnung: Imprägnierter Körper aus expandiertem Graphit

IPC: C 08 J, C 08 L, C 08 G

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 13. September 2001
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Faust

Imprägnierter Körper aus expandiertem Graphit

5 Beschreibung

Gegenstand der Erfindung ist ein mit Kunstharzen
imprägnierter Körper aus expandiertem oder aus mindestens
teilweise wieder verdichtetem expandiertem Graphit und ein
10 Verfahren zum Herstellen eines solchen Körpers.

Werkstoffverbunde aus Graphit und Kunststoffen sind in
vielen technischen Anwendungen weit verbreitet.
Beispielsweise werden Körnungen aus Elektrographit mit
15 Fluorkunststoffen zu hoch korrosionsbeständigen Bauteilen
für den Chemieapparatebau verarbeitet, die allerdings wegen
der Kosten der Fluorkunststoffe und der notwendigen
Verarbeitungstechnik vergleichsweise teuer sind. Ein
inhaltlich noch näher an der hier behandelten Anmeldung
20 liegendes Thema ist in der Schrift US 4,265,952
dargestellt: Expandierter Graphit wird mit z.B. feinem
PTFE-Pulver gemischt und anschließend verpreßt. Insofern
unterscheidet sich diese Herstellungstechnik von der in der
hier vorliegenden Anmeldung beschriebenen Imprägnier-
25 technik.

Ein anderes Beispiel für einen Werkstoffverbund aus Graphit
und Kunststoff sind oberflächlich mit Harzen imprägnierte
Folien aus Naturgraphit, die überwiegend in Form von
30 Flachdichtungen gegen besonders aggressive Medien ein-
gesetzt werden. Zu diesem zweiten Beispiel finden sich
viele Belege in der technischen Literatur.
Folien aus Naturgraphit werden heute weltweit jährlich zu

Tausenden von Tonnen hergestellt. Das dazu verwendete Verfahren ist in den Patentschriften EP 0 087 489; US 3,404,061 und US 3,494,382 beschrieben. Diese Literaturstellen sollen als Bestandteil dieser Anmeldung gelten.

5 Kurz gefaßt geschieht gemäß der Lehre dieser Literaturstellen folgendes: Ein Einlagerungsagens wie beispielsweise konzentrierte Schwefelsäure wirkt in Gegenwart eines Oxidationsmittels wie z.B. konzentrierte Salpetersäure oder Wasserstoffperoxid auf Naturgraphit, vorzugsweise
10 plättchen- oder flockenförmigen Naturgraphit, ein. Dabei entstehen Graphiteinlagerungsverbindungen von ebenfalls flocken- oder plättchenartiger Gestalt. Durch kurzzeitiges Erhitzen, z.B. beim Einführen in die Flamme eines Gasbrenners, werden die Flocken thermisch zersetzt und durch
15 den bei diesem Zersetzungs Vorgang in ihrem Inneren entstehenden Gasdruck zu lockeren Graphitpartikeln von wurmartiger Gestalt aufgebläht. Dieses Produkt wird auch als "expandierter" Graphit oder als Graphitexpandat bezeichnet.

20 Expandierter Graphit ist außerordentlich bildsam und läßt sich leicht ohne Zuhilfenahme eines besonderen Binders unter mehr oder weniger starkem Verdichten formen. Das wirtschaftlich bedeutendste so hergestellte Produkt ist
25 eine flexible Graphitfolie, die rationell auf Kalanderstraßen hergestellt werden kann. Solche Produkte haben typische Rohdichten zwischen 0,7 und 1,3 g/cm³. Es sind aber auch andere Teile verschiedener Geometrie, etwa einzelne Dichtungskörper möglich, die durchschnittlich
30 stärker verdichtet sind und Rohdichten von 1,0 bis 1,8 g/cm³ aufweisen. Oder es gibt schwammartige Teile von durchschnittlich geringer Rohdichte, die Werte von 0,1 bis

1,0 g/cm³ haben. Alle diese Körper von unterschiedlicher Gestalt und unterschiedlicher Rohdichte haben ein offenes Porensystem. Sie werden im Folgenden als "Vorprodukt" bezeichnet.

5

Werkstoffverbunde aus einem solchen Vorprodukt und Kunstharzen oder Kunststoffen erfüllen vielfältige Aufgaben. Kunstharze oder Kunststoffe senken die Permeabilität, verbessern die Oberflächeneigenschaften, z.B. die

10 Kratzfestigkeit, erhöhen die Festigkeit in geringem Umfang, senken die thermische Beständigkeit eines Werkstoffverbundes mit expandiertem Graphit, können auch die elektrische Leitfähigkeit vermindern oder schränken die Medienbeständigkeit ein. Eine zweckmäßige Technik zur
15 Herstellung derartiger Werkstoffverbunde ist das Imprägnieren.

Gemäß DE 32 44 595 kann die Haftwirkung von Graphitfolien an Metallflächen dadurch vermindert werden, daß das
20 Vorprodukt in oberflächennahen Zonen mit Furanharz imprägniert wird.

Nach dem bisherigen Stand der Technik ist das weitgehende Durchtränken von Formkörpern aus expandiertem und teilweise
25 wieder verdichtetem Graphit schwierig. Zum Überwinden der Schwierigkeiten lehrt die WO 99/16141 (US 6,037, 074), daß ein solcher Körper dann in befriedigender Weise imprägnierbar ist, wenn er mit mineralischen Fasern durchsetzt ist, die auch durch die Oberfläche der
30 jeweiligen Körper treten. Auf diese Weise werden kleine Kanäle entlang dieser mineralischen Fasern gebildet, in denen das Harz beim Imprägnieren in das Innere der Körper

strömen kann. In dieser Schrift wird als Imprägniermittel ein in Aceton gelöstes Phenolharz - also ein lösungsmittelhaltiges Duromerharz mit Kondensationsreaktionen beim Härten - genannt.

5

Eine andere Methode zur Erzielung einer guten Durchtränkung von Körpern aus expandiertem Graphit besteht darin, die gewünschten Harze durch Lösungsmittel in niedrigviskose Flüssigkeiten zu überführen, mit denen die Imprägnierung

10

vollständiger wird. In der japanischen Schrift JP 1987000257526 werden die Duromerharze auf der Basis von Phenolen, Epoxiden, Polyimiden, Melaminen, Polyestern und Furanen genannt, die in einer Mischungslösung mit Polyvinylbutyral verwendet werden.

15

In der japanischen Patentschrift JP 1 308 872 A2 wird die Lösung anderer Aufgaben beschrieben. Es wird ein Werkstoffverbund aus einem Glasfaservlies und einer Folie aus expandiertem Graphit hergestellt, um auf diese Weise

20

letztere zu verstärken und insgesamt einen flüssigkeitsdichten Werkstoff zu erhalten. Dies wird durch eine

Imprägnierung mit Epoxidharz erreicht, wobei das Harz das Vlies durchdringt und bei der anschließenden Härtung der

tragende Teil des Verbundwerkstoffes entsteht. Gleichzeitig

25

dringt das Harz auch oberflächlich, d.h. partiell in die Folie ein und dichtet sie ab.

Ähnlichen Aufgaben, nämlich der Verbesserung der Festigkeit und der Gasdichtigkeit, dient das Imprägnieren von Folie aus expandiertem Graphit mit Phenolharz oder Epoxidharz, dargestellt in der japanischen Patentschrift JP 60242041A2 (DE 35 12 867 C2). Die Besonderheit liegt hier in einem

30

mehrfach wiederholten Entgasungsprozeß der flüssigen Harze und der darin befindlichen Folie, sicherlich mit dem Ziel, die Qualität der Imprägnierung zu verbessern.

- 5 In der Schrift DE 43 32 346 A1 wird das Imprägnieren der Folien aus expandiertem Graphit zum Zwecke der Haftverbesserung zu aufliegenden Elastomerschichten beschrieben. Die Viskosität der verwendeten Epoxidharze beträgt dort 2100 bis 2400 mPa·s.

10

- In der japanischen Schrift JP 11354136 A2 mit dem Titel "Fuel Cell, Separator for Fuel Cell, and Manufacture Therefor" wird die Herstellung von expandiertem Graphit in Blattform (sheet-like shape) beschrieben. Dieser teilweise
15 wieder verdichtete expandierte Graphit wird anschließend zerkleinert (pulverized) und dann alternativ mit Harzen, Lösungsmittelfreiem Epoxidharz, festem Epoxidharz, Melaminharz, Acrylharz, Phenolharz, Polyamidharz usw. gemischt. Dieses Gemisch wird nachfolgend verformt. Diese
20 Technik unterscheidet sich durch das Einmischen der Harze in eine Körnung aus expandiertem Graphit von den erfindungsgemäßen Körpern mit ganz anderer Struktur, wie später gezeigt werden wird..

- 25 Der vorstehend dargelegt Stand der Technik offenbart verschiedene unter Verwendung von expandiertem Graphit hergestellte Körper, die Kunstharze enthalten und Verfahren zu ihrer Herstellung. Man erkennt unschwer, daß es schwierig ist, hochwertige, kunstharzhaltige Graphitkörper
30 aus wiederverdichtetem, expandiertem Graphit herzustellen. Alle beschriebenen Verfahren haben teils schwerwiegende Nachteile: Wenn mit Lösungsmitteln verdünnte und damit

düninflüssigere Harze beim Imprägnieren verwendet werden, geht das Imprägnieren zwar leichter, doch verursachen die Dämpfe der in aller Regel leicht flüchtigen Lösungsmittel beim Imprägnieren selbst, besonders aber bei späteren

5 Verfahrensschritten gravierende Probleme. Insbesondere hinterlassen sie durch ihr Entweichen beim Aushärten der Harze feine Kanäle, die die Permeabilität der hergestellten Körper heraufsetzen. Wenn eine erhöhte Permeabilität weder toleriert werden kann noch gewünscht ist, besteht weiterhin

10 ein generelles Problem:
Wenn das Aushärten nicht sehr langsam, d.h. zeitaufwändig vorgenommen wird, entstehen in den Körpern Blasen und Risse, die ihre Qualität erheblich herabsetzen.
Entsprechendes gilt für Harzsysteme, die beim Aushärten

15 Gase aus Kondensationsreaktionen freisetzen. Durch das Entweichen von Lösungsmitteln oder anderen Gasen und Dämpfen entsteht in den Körpern eine Restporosität. Es wird nun häufig versucht, die Restporosität durch einen oder mehrere zusätzliche Imprägniergänge zu beseitigen.

20 Die damit verbundene Vergrößerung des Aufwandes liegt auf der Hand und der Erfolg ist durchaus begrenzt. Lösungsmittelhaltige Harze erfordern vor allem stets auch Maßnahmen zu deren sicherer Handhabung und zum schadlosen Entfernen oder zum Rückgewinnen der Lösungsmittel, was den

25 Aufwand noch weiter erhöht. Der Ausweg über den Zusatz von die Körperoberflächen durchsetzenden Fasern verbessert vielleicht die Imprägniereigenschaften des Körpers, beseitigt aber nicht die für das Verwenden lösungsmittelhaltiger Dämpfe oder Gase abspaltender Harze geschilderten

30 Probleme. Zudem hat man stets ein bestimmte Fasern enthaltendes Produkt, das aufwändiger herstellbar ist.

Die Aufgabe der dieser Patentanmeldung zugrundeliegenden Erfindung war es deshalb, einen Körper aus expandiertem oder aus mindestens teilweise wieder verdichtetem expandiertem Graphit zu schaffen, dessen flüssigkeits-
5 zugängliches Porensystem vollständig oder teilweise mit einem nicht, teilweise oder vollständig ausgehärteten Kunstharz gefüllt ist. Dieser Körper sollte keine Fehlstellen wie Blasen oder Risse enthalten, die durch Reaktionen des Kunstharzes beim Aushärten verursacht werden
10 können. Der Körper sollte mit vergleichsweise geringem Aufwand herstellbar sein. Er sollte korrosionsbeständig, elektrisch und thermisch leitfähig und in Abhängigkeit vom Verdichtungsgrad von flüssigkeitsdurchlässig bis hin zu gasdicht sein.

15

Die Aufgabe wird mit einem Körper der eingangs genannten Art dadurch gelöst, daß das Vorprodukt oder der aus dem imprägnierten Vorprodukt durch mindestens teilweises Verdichten erhaltene Körper entweder lösungsmittelfreie und
20 niedrigviskose Harzsysteme aus der Gruppe der Isocyanate und ihren Reaktionspartnern, die zu Isocyanuraten, Urethanen oder Polyurethanen abreagieren, und/oder der Epoxide oder gehärtete Harzsysteme aus der vorgenannten Gruppe enthält. Die Harzsysteme gelangen durch Imprägnieren
25 des Vorprodukts mit lösungsmittelfreien, niedrigviskosen, lagerstabilen Harzsystemen aus der Gruppe der Isocyanate und ihren Reaktionspartnern und/oder der Epoxide in den Körper.

30

Um die vorgenannten Nachteile lösungsmittelhaltiger Harzsysteme auszuschließen und dennoch die Vorteile von Harzsystemen niedriger Viskosität zu erreichen, werden

gemäß der hiermit vorgelegten Erfindung die folgenden speziellen Lösungsmittelfreien Harzsysteme eingesetzt:

1. Epoxidharzsysteme 1: Diese Epoxidharzsysteme sind durch
5 die Hauptkomponenten Bisphenol-A-diglycidylether und
Methylhexahydrophthalsäureanhydrid gekennzeichnet, wobei
gemäß Herstellerangaben die erstgenannte Komponente mehr
als 50 Gew.-% und die letztgenannte Komponente zwischen 25
und 50 Gew.-% der Gesamtmischung ausmachen. Die Mischungen
10 enthalten einen latenten Katalysator, der die Zeiten beim
Aushärten bei erhöhten Temperaturen entscheidend beein-
flußt. Wo dies möglich ist, enthält das Harzsystem auch
keinen Katalysator. Diese Harzsysteme weisen bei Raum-
temperatur typischerweise eine Viskosität von 500 ± 100
15 mPa·s auf, bei leicht erhöhter Verarbeitungstemperatur von
50°C typischerweise eine Viskosität von etwa 70 ± 15 mPa·s.

2. Epoxidharzsysteme 2: Diese Epoxidharzsysteme sind durch
die Hauptkomponenten Bisphenol-F-diglycidylether und
20 Methylhexahydrophthalsäureanhydrid gekennzeichnet, wobei
gemäß Herstellerangaben die erstgenannte Komponente mehr
als 50 Gew.-% und die letztgenannte Komponente zwischen 25
und 50 Gew.-% der Gesamtmischung ausmachen. Die Mischungen
enthalten außerdem einen latenten Katalysator, der die
25 Zeiten beim Aushärten bei erhöhten Temperaturen
entscheidend beeinflußt. Wo dies möglich ist, enthält das
Harzsystem auch keinen Katalysator. Diese Harzsysteme
weisen bei Raumtemperatur typischerweise eine Viskosität
von etwa 200 ± 40 mPa·s auf, bei leicht erhöhter
30 Verarbeitungstemperatur von 50°C typischerweise eine
Viskosität von 40 ± 10 mPa·s.

3. Isocyanatharzsysteme: Diese Harzsysteme sind durch die Hauptkomponenten Diphenylmethandiisocyanat und Bis(4,4'-glycidylloxyphenyl)-propan gekennzeichnet, wobei gemäß Herstellerangaben die erstgenannte Komponente 75 bis 85 Gew.-% und die letztgenannte Komponente zwischen 15 und 25 Gew.-% dieser Teilmischung ausmachen. Solche Harzsysteme werden auch als modifizierte Isocyanurat-Harzsysteme bezeichnet. Hundert Anteile dieser Teilmischung werden mit fünf bis zehn Anteilen eines modifizierten Diphenylmethandiisocyanates, das als latenter Katalysator wirkt, zusammengegeben. Die Teilmischungen aus Diphenylmethandiisocyanat und Bis(4,4'-glycidylloxyphenyl)-propan besitzen bei Raumtemperatur eine Viskosität von 40 ± 10 mPa·s, das modifizierte Diphenylmethandiisocyanat hat 20 ± 5 mPa·s.
- Die angegebenen Gesamtmischungen aus hundert Anteilen der Teilmischung und fünf bis zehn Anteilen des modifizierten Diphenylmethandiisocyanates haben Viskositäten im Bereich von 25 bis 40 mPa·s.
- Die erfindungswesentlichen, bei Verarbeitungstemperatur niedrigen Viskositäten der Imprägnierharze aus den drei Harzsystemen sichern eine gute und rationelle Imprägnierung des Vorproduktes und die bei der Härtung ablaufenden Polyadditionen lassen keine niedermolekularen Spaltprodukte entstehen, die eine Blasenbildung oder gar Risse im Körper verursachen könnten. Die Erprobung der Harzsysteme wird in den Beispielen näher beschrieben.

Die (latenten) Katalysatoren bewirken einerseits rasch ablaufende Härtungsreaktionen bei hohen Temperaturen andererseits geringe Veränderungen im Chemismus der Harzsysteme bei niedrigen Temperaturen - etwa Raum-

temperatur - , die beim Imprägnieren angewendet werden.
Diese geringen Veränderungen kann man mit Hilfe von
Viskositätsmessungen belegen.

Da die Viskositäten der oben vorgestellten Epoxidharz-
5 systeme bei Raumtemperatur mehrere hundert mPa·s betragen,
die Imprägnierwirkung aber bei Viskositäten von unter
hundert mPa·s besonders vorteilhaft ist, wird das
Imprägnieren mit diesen Harzsystemen vorzugsweise bei
leicht erhöhten Temperaturen im Bereich von 40 bis 60°C
10 durchgeführt. Diese leicht erhöhten Temperaturen bewirken
zunächst eine drastische Erniedrigung der Viskosität, dann
aber tritt im Laufe der Zeit ein geringfügig rascherer
Anstieg der Viskosität ein als bei Raumtemperatur. Das
schlägt jedoch noch nicht negativ auf das Verarbeitungs-
15 verhalten der Harzsysteme durch. Dies zeigen die im
Folgenden beispielhaft aufgeführten Viskositäten der
Epoxidharzsysteme 2 mit der Komponente Bisphenol-F-
diglycidylether. Während der gesamten Untersuchungsdauer
wird das Harzsystem bei 50°C gehalten:
20 Frische Harzmischung ca. 35 mPa·s, nach 6 Tagen ca.
60 mPa·s und nach 12 Tagen ca. 150 mPa·s.

Das Harzsystem aus Isocyanat und den Reaktionspartnern, das
im Laufe der Zeit zu Isocyanuraten, Urethanen oder
25 Polyurethanen abreagiert, wird während der gesamten
Untersuchungsdauer bei Raumtemperatur gehalten und zeigt
dann folgende Viskositäten in mPa·s:
Frische Mischung ca. 35, nach drei Tagen ca. 45, nach 10
Tagen ca. 50, nach vierzehn Tagen ca. 60.

30 Die anhand der Viskositätsmessungen nachgewiesene, geringe
Rate der Veränderungen der Harzsysteme bei niedrigen

Temperaturen - etwa Raumtemperatur für Isocyanate und ihre Reaktionspartner und 50°C für Epoxidharzsysteme - und über einen Zeitraum von knapp zwei Wochen wird künftig mit dem Begriff "hohe Lagerstabilität" bezeichnet.

5 Es hat sich gezeigt, daß die Lagerstabilität der Harzsysteme durch den Imprägniervorgang selbst und dadurch, daß die Harzsysteme nach dem Imprägnieren im Vorprodukt enthalten sind, nicht verändert wurde. Dies zeigte sich indirekt z.B. durch den Vergleich von Härtezeiten reiner
10 Harzsysteme und imprägnierter Vorprodukte. In beiden Fällen wurden die gleichen Härtezeiten gemessen und es wurden keine Unterschiede in der Qualität der gehärteten Harze festgestellt.

15 Das einmal in das Vorprodukt eingebrachte Harz neigt nicht dazu, wieder aus dem Vorprodukt auszulaufen. Neben dem Benetzungsverhalten sind vor allem folgende Gesichtspunkte maßgeblich:

1. Beim Imprägnieren werden besondere Techniken angewandt,
20 wie z.B. Vakuum- oder Vakuum-Druck-Imprägnierung. Mit Hilfe solcher Techniken wird die Befüllung eines Teiles der vorhandenen Poren erst ermöglicht, z.B. werden so die Befüllungswiderstände - wie das Durchströmen enger Porenhälse - überwunden. Ohne die Anwendung besonderer
25 Maßnahmen kann das so einmal eingefüllte Harz nicht wieder aus dem Vorprodukt austreten.

2. Wie oben dargestellt, steigt die Viskosität der einmal eingebrachten Harze allmählich. Dieser Anstieg ist bei niedrigen Temperaturen gering (Lagerstabilität), wird
30 aber bei höheren Temperaturen sehr ausgeprägt, die Harze gelieren. Solche angelierten Harze können praktisch nicht mehr aus dem imprägnierten Körper austreten.

Der für das Herstellen des Vorprodukts verwendete expandierte Graphit besteht aus aufgefächerten, wurmartigen Gebilden, in denen feinste Graphitplättchen in der Form eines defekten Ziehharmonikabalges zusammenhängen. Beim Zusammenpressen zum Vorprodukt schieben sich diese Plättchen in- und übereinander. Sie verzahnen sich untereinander und kommen so wieder in einen ohne Zerstörung nicht mehr lösbaren Kontakt. Es entsteht auf diese Weise im Vorprodukt ein poröses Graphitgerüst oder -Netzwerk, das wegen der guten Kontakte der Graphitplättchen untereinander eine gute elektrische und auch eine gute thermische Leitfähigkeit hat. Da diese Eigenschaften ihren Grund in der Gerüstfunktion des Graphits im Vorprodukt haben, werden sie durch das Imprägnieren mit Kunstharz nicht negativ beeinflusst. Bei einem späteren Komprimieren des mit Harz imprägnierten Vorprodukts können sie sogar noch verbessert werden.

Das Vorprodukt ist überall von offenen Poren, die untereinander in vielfältiger Weise verbunden sind, durchzogen. Durch dieses Netzwerk von miteinander verbundenen Poren, dringt beim Imprägnieren das Kunstharz in den Vorproduktkörper ein und kann ihn unter geeigneten Bedingungen auch vollständig ausfüllen. Aus dem Netzwerk von Poren wird dann ein Netzwerk aus Kunstharz. Beide Netzwerke, das Graphitnetzwerk und das Poren- bzw. Kunstharznetzwerk, ergeben in Kombination die hervorragenden Eigenschaften der so hergestellten Endprodukte. Durch ihr gezieltes Einstellen wird es auch möglich, das Eigenschaftsniveau der Endprodukte zu steuern. Beispielsweise hat ein wenig vorverdichteter und damit hochporöser Vorproduktkörper eine geringere elektrische und thermische Leitfähigkeit und einen geringeren Anisotropiegrad als ein höher verdichteter

Vorproduktkörper. Er kann dafür jedoch mehr Kunstharz aufnehmen und erhält ein modifiziertes Festigkeitsverhalten. Bei stark verdichteten Vorproduktkörpern sind diese Verhältnisse umgekehrt. Aus ihnen werden nach dem

5 Imprägnieren und Aushärten des Kunstharzes Produkte mit verbesserter elektrischer und thermischer Leitfähigkeit sowie guten mechanischen Festigkeiten erhalten. Alle hier beschriebenen erfindungsgemäßen Körper sind gegen Flüssigkeiten und Gase hoch impermeabel, wenn ihr Porennetzwerk

10 vollständig mit Kunstharz gefüllt ist.

Das in WO 98/09926 beschriebene Produkt unterscheidet sich gegenüber dem hier vorgestellten dadurch, daß dort eine Graphitfolie lediglich mit einer Kunststoffschicht zum

15 Zwecke der Verstärkung versehen wird, wobei der Kunststoff die Oberfläche bedeckt und z.T. in die Folie eindringt.

Für das Imprägnieren der Vorproduktkörper können alle bekannten Verfahren wie beispielsweise die in DE 35 12 867

20 beschriebenen verwendet werden. Vorzugsweise werden jedoch Tauchverfahren, insbesondere Tauchverfahren mit vorherigem Evakuieren des den Vorproduktkörper enthaltenden Kessels und Fluten des evakuierten Kessels mit dem Kunstharz verwendet. Gegebenenfalls wird der Kessel nach dem Fluten

25 mit dem Kunstharz noch mit einem Gasdruck beaufschlagt. Will man nur eine oberflächennahe oder teilweise Imprägnierung des Vorproduktkörpers erreichen, wird die Imprägnierdauer verkürzt oder es werden die Flächen, von denen das Imprägnieren ausgehen soll, entsprechend mit

30 Kunstharz eingestrichen oder besprüht oder es wird der Körper nur teilweise getaucht. Nach dieser Behandlung wird das überschüssige Harz von der Oberfläche entfernt.

Ein wesentlicher Aspekt dieser Erfindung ist das rationelle, schadenfreie Imprägnieren und Härten. Das auf Grund der Polyadditionsreaktionen mögliche rasche blasen- und rißfreie Härten wurde oben besprochen. Das rationelle Imprägnieren hängt wesentlich von der Viskosität der Harzsysteme ab. Dies zeigt folgende Gegenüberstellung für die Vakuumimprägnierung bei 50°C eines gleichartigen Vorproduktes mit folgenden Merkmalen: flexible Graphitfolie mit Rohdichte 1,0 g/cm³ und 1,0 mm Dicke:

| Harzsystem | Viskosität (mPa·s) | Imprägnierdauer (h) | Harzaufnahme (Gew.-%) |
|---------------------|-----------------------|------------------------|--------------------------|
| Epoxidharzsysteme 2 | 40 | 5 | 15 |
| Epoxidharzsysteme 1 | 70 | 5 | 8 |

Man kann also bei sonst gleichen Randbedingungen und in gleicher Zeit mit den niedrigviskosen Epoxidharzsystemen 2 etwa die doppelte Harzmenge in das Vorprodukt einbringen als mit den zäheren Harzsystemen 1. Wenn man nur die in der Tabelle angegebene kleinere Harzmenge einbringen wollte, dann erreicht man dies bei einer Imprägnierung mit den niedrigviskosen Epoxidharzsystemen 2 in nur der halben Imprägnierzeit verglichen mit den Epoxidharzsystemen 1. Ein rascher Imprägniervorgang ist für eine rationelle und wirtschaftliche Fertigung von hoher Bedeutung.

Je nach dem Verdichtungsgrad des Vorprodukts und dem davon abhängigen offenen Porenvolumen kann das Vorprodukt bis zu 100% seines eigenen Gewichtes an Harz aufnehmen. Wird

jedoch eine große elektrische Leitfähigkeit des Endprodukts gewünscht, so geht man zweckmäßigerweise von einem stärker vorverdichteten Vorproduktkörper mit einem geringeren offenen Porenvolumen aus, der dann z.B. nur 20 Gew.-% Harz bezogen auf sein eigenes Gewicht aufnehmen kann. Ein solcher Körper kann nach dem Aushärten des Harzes für Flüssigkeiten und Gase in hohem Maße impermeabel sein, siehe Beispiele, und weist gute Festigkeitseigenschaften auf.

Insbesondere Epoxidharze aber auch Isocyanatharze mit ihren Reaktionspartnern sind dafür bekannt, daß ihre Härtereaktionen allmählich einsetzen und bei entsprechender Temperaturführung auch wieder gebremst werden können.

Bei Epoxid- und Isocyanatharzen kann man also einen anreagierten, gelartigen Zustand konservieren, der in der Fachsprache auch "B-Zustand" genannt wird.

Im B-Zustand haben die Kunstharze eine höhere Viskosität, sind aber noch formbar. Dieser B-Zustand wird im Rahmen dieser Erfindung vorteilhaft genutzt. So können z.B. Harze oder mit den Harzen imprägnierte Vorproduktkörper oder Teile über einen längeren Zeitraum gelagert oder während dieser Zeit transportiert werden. Es sind weitere Schritte zum Zwischenbehandeln der imprägnierten Körper möglich.

Beispielsweise können solche Körper mechanisch bearbeitet, z.B. geschnitten oder es können mehrere von ihnen zu einem Paket zusammenlaminiert werden. Von besonderer Bedeutung für die Erfindung ist es jedoch, daß die ein Harz im B-Zustand enthaltenden Vorproduktkörper in geeigneten Formeinrichtungen und Formen in ihre endgültige Form gebracht werden können. Bei der damit einhergehenden

- Druckbehandlung werden die gelartigen Harze praktisch nicht mehr aus dem Porensystem des Körpers herausgequetscht wie dies in unkontrollierbarer Weise bei Harzen der Fall ist, die nicht in einen Gelzustand überführt werden können. Nach
- 5 dem Formgeben wird der Harzanteil des mit Harz imprägnierten Vorproduktkörpers ausgehärtet. Dies wird z.B. in einer Härtekammer bei den vorgeschriebenen Temperaturen und Zeiten durchgeführt.
- 10 Wenn die Formeinrichtungen mit Vorrichtungen zum Härten der Harze ausgerüstet sind, kann der Formungsvorgang gleich mit dem Aushärten des Harzes im Körper verbunden werden. Man erhält so in vorteilhafter Weise direkt das gewünschte Endprodukt. Eine solche Vorgehensweise ist insbesondere
- 15 dann interessant, wenn größere Serien von Bauteilen oder Körpern nach den oben beschriebenen Techniken hergestellt und einige Verfahrensschritte in der geschilderten Art rationell zusammengefaßt werden sollen. Zweckmäßigerweise gibt man dazu das imprägnierte Vorprodukt - meist in Form
- 20 eines Halbzeuges oder Zuschnittes - in eine schon heiße Form und schließt diese. Dadurch nimmt das Halbzeug die gewünschte Geometrie an, wird gleichzeitig durchgewärmt und härtet endgültig aus.
- 25 Die Härtung erfolgt bei latent katalysierten Harzsystemen aus der Gruppe der Isocyanate und ihren Reaktionspartnern oder/und aus der Gruppe der Epoxide bei 120 bis 180°C. Bei solchen Systemen genügen zwei Stunden Härtezeit, wenn die Temperaturen am unteren Rand des angegebenen Temperatur-
- 30 intervalles liegen. Wird eine relativ hohe Temperatur am oberen Rand des angegebenen Temperaturintervalles gewählt, genügen fünfzehn Minuten Härtezeit.

Bei nicht latent katalysierten Harzsystemen aus der Gruppe der Isocyanate und ihren Reaktionspartnern oder/und aus der Gruppe der Epoxide wird im selben Temperaturintervall von
5 120 bis 180°C gehärtet, jedoch sind dann Härtezeiten von vierundzwanzig bis vierzig Stunden erforderlich. Wird eine relativ hohe Temperatur am oberen Rand des angegebenen Temperaturintervalles gewählt, genügen vierundzwanzig Stunden Härtezeit. Wenn die Temperaturen am unteren Rand
10 des angegebenen Temperaturintervalles liegen, sind bis zu vierzig Stunden Aushärtung nötig.

Graphite gibt es in einer größeren Vielfalt auf der Basis künstlicher Herstellung und natürlicher Vorkommen, beide
15 werden in der Patentschrift US 3,404,061 erwähnt. Im folgenden wird nur auf den Naturgraphit eingegangen, der als Rohstoff in den hier beschriebenen Körpern enthalten ist.

20 Naturgraphit wird bergmännisch gewonnen und wird mit beträchtlichem Aufwand vom "tauben" Gestein getrennt. Dennoch bleiben auch an den Naturgraphitflocken kleinste Mengen vom Gestein hängen oder sind mit den Flocken verwachsen. Für jede Provenienz des Naturgraphites sind
25 diese "Fremdbestandteile" charakteristisch und können ebenfalls als Aschewert festgestellt werden. Eine Methode zur Bestimmung solcher Aschewerte ist in der DIN 51 903 unter dem Titel "Prüfung von Kohlenstoffmaterialien Bestimmung des Aschewertes" beschrieben.

30

Wegen der Endanwendungen der erfindungsgemäßen Kunstharz enthaltenden Graphitkörper ist es nicht unerheblich, welche

Aschewerte und welche Aschezusammensetzung der enthaltene Graphit besitzt.

Werden solche Körper z.B. als an sich korrosionsbeständige Dichtungen in Anlagen eingesetzt, die mit korrosiven Medien beaufschlagt sind, so können bestimmte Aschebestandteile zusammen mit dem korrosiven Medium zu einem Lochfraß in den an den korrosionsbeständigen Dichtungen angrenzenden Flanschen oder Buchsen von Stopfbuchspackungen und letztlich zu deren Versagen führen.

10

Ein anderes Beispiel für eine mögliche negative Wirkung eines zu hohen Aschewertes oder einer ungünstigen Aschenzusammensetzung des Graphits in einem erfindungsgemäßen, kunstharzhaltigen Körper findet man in der

15

Brennstoffzellentechnik. So können beispielsweise Bipolarplatten von Proton-Exchange-Membrane-Fuel-Cells aus dem erfindungsgemäßen Material hergestellt sein. Enthält nun eine solche Platte einen zu hohen Aschegehalt, so kann während des Betriebes der Brennstoffzelle ein Teil schädlicher Aschebestandteile aus der Platte gelöst werden und die in der Nähe der Oberflächen der Bipolarplatte befindlichen empfindlichen Katalysatoren vergiften, was zu einem frühen Leistungsabfall der Zelle führt.

20

25

Wegen der möglichen negativen Auswirkungen eines zu großen Aschegehaltes liegt der Aschegehalt des für das Herstellen der erfindungsgemäßen Körper verwendeten Graphits bei 4 Gewichtsprozent und weniger, vorzugsweise bei weniger als 2 Gewichtsprozent und in besonderen Fällen bei nicht mehr als 0,15 Gewichtsprozent.

30

- Es kann zweckmäßig sein, den erfindungsgemäßen Körper mit Füllstoffen anzureichern, wobei die Auswahl der Füllstoffe auf die Anwendung (z.B. Brennstoffzelle) abzustimmen ist. Füllstoffe können zum expandierten Naturgraphit nahe
- 5 verwandte, elektrisch leitfähige Stoffe wie z.B. Stoffe aus der Gruppe der natürlich vorkommenden Flockengraphite, der künstlich hergestellten Elektrographite, Ruße oder Kohlenstoffe, der Graphit- oder Kohlenstofffasern sein. Desweiteren können Siliciumcarbid in Korn- oder Faserform
- 10 oder auch elektrisch nicht leitfähige keramische oder mineralische Füllstoffe in Korn-, Plättchen- oder Faserform wie Silikate, Carbonate, Sulfate, Oxide, Gläser oder ausgewählte Mischungen davon verwendet werden.
- 15 Die erfindungsgemäßen Körper können überall dort verwendet werden, wo elektrisch und thermisch leitfähige Bauteile von geringem Gewicht mit guter Korrosionsbeständigkeit benötigt werden. Weitere für verschiedene Anwendungen wesentliche Eigenschaften sind geringe Aschewerte und relativ hohe
- 20 Dichtigkeit. Insbesondere werden die erfindungsgemäßen Körper für Komponenten von Brennstoffzellen, für Dichtungen und für Wärmeleitelemente, z.B. zum Ableiten der Überschusswärme von integrierten Schaltungen verwendet.
- 25 Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen weiter erläutert. Zusätzlich zu den Beispielen werden die Methoden zur Gewinnung der Daten der elektrischen Eigenschaften und der Gasdichtigkeit in Kürze behandelt.
- 30 Zur Bestimmung der Gasdichtigkeit wurde der harzimprägnierte Graphitkörper als Trennplatte (Prüfkörper) zwischen zwei Kammern einer Prüfvorrichtung gepreßt. In der ersten

Kammer herrscht ein konstant gehaltener Heliumgasdruck von absolut 2 bar. In der zweiten Kammer befand sich ein Metallnetz, welches den Prüfkörper mechanisch stützte.

Außerdem war diese Kammer bei Umgebungsdruck mit einer mit
5 Flüssigkeit gefüllten Bürette verbunden, wie sie z. B. bei der Leckagemessung von Flachdichtungen nach DIN 3535 verwendet wird.

Das aus der ersten Kammer kommende und durch den Prüfkörper diffundierende Heliumgas wurde in der zweiten Kammer
10 aufgefangen und mittels Verdrängung der Flüssigkeit in der Bürette gemessen. So konnte das Volumen des Heliumgases bestimmt werden, welches in einer Zeiteinheit durch die Probe diffundierte. Unter Berücksichtigung der Heliumdichte und der Prüffläche wurde eine Leckagerate ermittelt, die in
15 der Einheit $\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ angegeben wird.

Der Werkstoffverbund aus teilweise wieder verdichtetem expandiertem Graphit und Kunstharz hat anisotrope Eigenschaften, d.h. die einzelnen Graphitplättchen des
20 expandierten Graphites haben - bedingt durch die Herstellungstechnik - eine Vorzugsorientierung. Parallel zu dieser Vorzugsorientierung ist z.B. der elektrische Widerstand niedrig, senkrecht dazu ist er höher. Im vorliegenden Fall wurden die erfindungsgemäßen,
25 ausgehärteten Formkörper durch Messen des elektrischen Widerstandes senkrecht zur Vorzugsorientierung der Graphitlagen vergleichend charakterisiert. Dazu wurde der Körper zwischen zwei vergoldete Elektroden mit 50 mm Durchmesser mit definierter und jeweils gleicher
30 Flächenpressung eingespannt. Die mit Hilfe eines Gerätes (Resistomat 2318) der Fa. Burster (Gernsbach, Deutschland)

festgestellten elektrischen Widerstände R werden im Folgenden mit der Dimension $[m\Omega]$ angegeben.

5 Beispiel 1

Platten aus teilweise wieder verdichtetem expandiertem Graphit (Vorproduktplatten) mit einem Aschewert von weniger als 2 Gew. %, einer Dicke von 1 mm und einer Rohdichte von $1,0 \text{ g/cm}^3$ werden einer Vakuum-Imprägnierbehandlung mit
 10 latent katalysierten Epoxidharzsystemen unterworfen. Es wurden die Epoxidharzsysteme 1 und 2 verwendet, die von der Fa. Bakelite (Duisburg, Deutschland) stammten. Die Epoxidharzsysteme 1 tragen die Handelsbezeichnung Rütapox VE 4834 und besaßen bei 50°C eine Viskosität von ca. $70 \text{ mPa}\cdot\text{s}$. Die
 15 Epoxidharzsysteme 2 tragen die Handelsbezeichnung Rütapox M4-1158-CK und besaßen bei 50°C eine Viskosität von ca. $40 \text{ mPa}\cdot\text{s}$.

Die Vorproduktplatten wurden in einen evakuierbaren
 20 Behälter eingebracht und auf 50°C erhitzt. Nach Anlegen eines Vakuums (ca. 10 mbar Restdruck) wurde das vorher auf 50°C temperierte Harzsystem in den Behälter gesaugt, so daß die Vorproduktplatten vollständig von Harz umgeben waren. Nach der in Tabelle 1 angegebenen Imprägnierdauer
 25 wurden die nun imprägnierten Platten aus dem Bad genommen und nach Abwischen des oberflächlich anhaftenden Harzes gewogen. Die imprägnierten Platten wurden anschließend bei 150°C im vorgeheizten Umluftofen in 30 Minuten ausgehärtet. Die Platten zeigten trotz dieser Schockhärtung
 30 keinerlei Blasen oder Risse. In Tabelle 1 sind die ermittelten Werte zu den Imprägnierungsversuchen mit den Epoxidharzsystemen 1 und 2 sowie Vergleichswerte von einer

- gleichartigen, nicht imprägnierten Vorproduktplatte zusammengefaßt. Dargestellt sind das verwendete Harzsystem, die Imprägnierdauer, der nach dem Aushärten ermittelte Harzgehalt des imprägnierten Körpers, dessen elektrischer
- 5 Durchgangswiderstand R - gemessen senkrecht zur Vorzugsorientierung der Graphitplättchen - und die Heliumpermeabilität λ , senkrecht zur Vorzugsorientierung der Graphitplättchen gemessen.

| | Imprägnierdauer [h] | Viskosität [mPa·s] | Harzgehalt [%] | R [m Ω] | λ [mg/(m ² ·s)] |
|-------------------------------------|------------------------|-----------------------|-------------------|----------------------|---------------------------------------|
| Epoxidharzsysteme 1 | 10 | 70 | 15 | 0,52 | 0,07 |
| Epoxidharzsysteme 2 | 5 | 40 | 14,6 | 0,39 | 0,04 |
| nicht imprägnierte Vorproduktplatte | - | - | 0 | 0,28 | 0,32 |

10

Tabelle 1:

Vergleich des Durchgangswiderstandes R und der Heliumpermeabilität λ von epoxidharzimprägniertem Vorprodukt (Dicke 1 mm, Rohdichte 1,0 g/cm³) mit nicht imprägniertem

15 Vorprodukt (Dicke 1 mm, Rohdichte 1,0 g/cm³).

Wie aus Tabelle 1 zu entnehmen ist, erreicht man mit den niedrigviskosen Epoxidharzsystemen 2, welche auf Bisphenol-F-diglycidylether basieren, bereits nach 5 Stunden nahezu

20 den gleichen Harzgehalt von ca. 15 % wie bei dem höher viskoser Epoxidharzsystemen 1, welche auf Bisphenol-A-diglycidylether basieren, nach zehnstündiger Imprägnierdauer.

Beim Vergleich des Werkstoffverbundes und des nicht imprägnierten Vorproduktes zeigt sich folgendes: Durch die Harz imprägnierung reduziert sich die Heliumdurchlässigkeit der Körper um den Faktor fünf bzw. acht. Der Durchgangswiderstand wird durch die Imprägnierbehandlung nur geringfügig erhöht.

Beispiel 2

In diesem Beispiel wurden die Epoxidharzsysteme 1 ohne latenten Katalysator verwendet. Zum Einsatz kam eine Vorproduktplatte des selben Typs wie sie in Beispiel 1 eingesetzt wurde. Auch die Imprägnierbedingungen glichen bezüglich Verfahrensweise, Zeit und Temperatur denen in Beispiel 1.

Unterschiedlich ist jedoch das Aushärteverhalten der Harze. Um die imprägnierte Vorproduktplatte auszuhärten, ist in diesem Beispiel eine Härtedauer von 24 h bei 150 °C notwendig.

Die Epoxidharzsysteme 1 haben ohne latenten Katalysator bei 50 °C eine hohe Lagerstabilität. Ausgehend von 30 bis 70 mPa·s kommt es nach vierwöchiger Lagerung und Messung bei 50°C zu einem Viskositätsanstieg auf 65 bis 90 mPa·s. Harzsysteme mit latentem Katalysator weisen schon nach ca. 1 Woche einen Viskositätsanstieg auf über 100 mPa·s auf.

Beispiel 3

In diesem Beispiel wurden folgende Platten aus teilweise wieder verdichtetem expandiertem Graphit (Vorproduktplatten) durch Tauchen bei Raumtemperatur mit einem Isocyanatharzsystem imprägniert.

| | Typ der Vorproduktplatte | Dicke [mm] | Rohdichte [g/cm ³] |
|-------------|-----------------------------|---------------|-----------------------------------|
| Beispiel 3a | F02510C | 0,25 | 1,0 |
| Beispiel 3b | L10010C | 1,0 | 1,0 |
| Beispiel 3c | L20010C | 2,0 | 1,0 |
| Beispiel 3d | L40005C | 4,0 | 0,5 |

Tabelle 2:

Für die Imprägnierung mit einem Isocyanatharzsystem
 5 verwendete Platten aus teilweise wieder verdichtetem
 expandiertem Graphit (Vorproduktplatten).

Das verwendete Isocyanatharzsystem hatte folgende
 10 Zusammensetzung:

100 Teile Blendur VP KU 3-4520

10 Teile Blendur VP PU 90IK06

Beide Harzkomponenten stammten von Fa. Rhein Chemie Rheinau
 15 GmbH (Mannheim, Deutschland). Blendur VP KU 3-4520 besteht
 zu 75 - 85Gew.-% aus Diphenylmethandiisocyanat und zu 15 -
 25Gew.-% aus Bis(4,4'-glycidyl-oxyphenyl)-propan. Bei
 Blendur VP PU 90IK06 handelt es sich um den latenten
 Katalysator, der laut Herstellerangaben überwiegend aus
 20 modifiziertem Diphenylmethandiisocyanat besteht.

Die verschiedenen Vorproduktplatten wurden vollständig im
 Harzsystem untergetaucht. Nach 10 Stunden Tauchzeit wurden
 die Platten dem Harzbad entnommen und das oberflächlich
 anhaftende Harz abgestreift. Die imprägnierten Platten
 25 wurden dann in einen vorgeheizten Umluftofen gegeben und

bei 160 °C in 30 Minuten ausgehärtet. Die Platten hatten nach dieser Schockhärtung keinerlei Blasen oder Risse.

Die Harzgehalte der aufgelisteten Vorproduktplatten sowie
 5 ausgewählte Materialeigenschaften werden in Tabelle 3 im Vergleich zu nicht imprägnierten Vorproduktplatten dargestellt.

| | Typ der Vorprodukt- platte | Harzgehalt [%] | R [mΩ] | λ [mg/(m ² · s)] |
|--------------|-------------------------------|-------------------|-----------|--|
| Beispiel 3a | F02510C | 29,4 | 0,24 | < 0,0015 |
| Beispiel 3b | L10010C | 16,0 | 0,43 | 0,028 |
| Beispiel 3c | L20010C | 11,4 | 0,57 | - |
| Beispiel 3d | L40005C | 38,9 | 0,85 | - |
| Beispiel 3a' | F02510C | 0 | < 0,10 | 1,50 |
| Beispiel 3b' | L10010C | 0 | 0,28 | 0,32 |

10

Tabelle 3:

Vergleich des Durchgangswiderstandes R und der Heliumpermeabilität λ von ausgehärtetem, imprägniertem Vorprodukt (unterschiedlicher Dicke und Rohdichte) mit
 15 nicht imprägniertem Vorprodukt (von ebenfalls unterschiedlicher Dicke und Rohdichte); zu vergleichen sind insbesondere die Beispiele 3a und 3a' sowie Beispiele 3b und 3b'.

20 Wie aus Tabelle 3 hervorgeht, erhält man je nach Rohdichte des Vorproduktes eine unterschiedlich starke Harzaufnahme,

wobei eine niedrige Rohdichte eine hohe Harzaufnahme zur Folge haben kann. Das imprägnierte Vorprodukt kann bis zu 40 % Harz enthalten. Die Heliumpermeabilität der imprägnierten Platten ist im Gegensatz zu nicht imprägnierten um
 5 mehr als einen Faktor zehn geringer. Der elektrische Durchgangswiderstand wird durch die Imprägnierbehandlung nur mäßig erhöht.

10 Beispiel 4

Gegenstand dieses Ausführungsbeispiels war die Imprägnierung einer Vorproduktplatte mit den Epoxidharzsystemen 1 ohne latenten Katalysator, deren Vorhärtung und Formgebung nach dem Imprägnieren mit Kunstharz.

15

Die Vorproduktplatte aus teilweise wieder verdichtetem expandiertem Graphit hatte eine Dicke von 2,7 mm und eine Rohdichte von 0,65 g/cm³. Der Aschewert des Graphites war kleiner gleich 0,15 Gew.-%. Der Vakuumimprägnierprozeß
 20 erfolgt bei 50°C in Anlehnung an Beispiel 1. Nach einer Imprägnierdauer von zwei Stunden wurde die nun imprägnierte Platte aus dem Bad genommen und nach Abwischen des oberflächlich anhaftenden Harzes gewogen. Der Harzgehalt
 25 wurde die Platte für die Dauer von 20 Stunden in einen 150°C warmen Umluftofen gegeben und das im Körper enthaltene Harz in den B-Zustand überführt. Im B-Zustand war das enthaltene Harz angeliert und die imprägnierte Platte noch weich und biegsam. Sie wurde in ein auf 180°C
 30 vorgeheiztes Preßwerkzeug eingelegt, für die Dauer einer Stunde in die Form gepreßt und dabei weiter verdichtet. Die Platte nahm die Geometrie der mit Antihafmittel

beschichteten Preßform an. Nach dem Öffnen der Preßform hatte der imprägnierte und nun angehärtete Formkörper eine hinreichende Stabilität, so daß er ohne Zerstörung aus der Form entnommen werden konnte. Nach einer weiteren
5 Temperaturbehandlung des Formkörpers über 12 Stunden bei 150°C war das Harz vollständig ausgehärtet. Der ausgehärtete Formkörper zeigte keinerlei Risse oder Blasen. Des weiteren wurde durch das Pressen kein im B-Zustand befindliches Harz aus dem imprägnierten Körper
10 herausgepreßt, so daß sich an der Oberfläche des Formkörpers keine geschlossene Harzschicht ansammelte. Wie die Praxis gezeigt hat, wird überschüssiges Harz, das vorher nicht in den B-Zustand überführt worden war, beim Verpressen in einer Formgebungsvorrichtung aus dem Körper
15 herausgequetscht. Dieses herausgequetschte Harz kann auf den äußeren Oberflächen des Körpers eine Harzhaut bilden, die elektrisch und thermisch isolierend wirkt und die je nach dem vorgesehenen Verwendungszweck des Produkts unerwünscht sein kann.

20

Beispiel 5

Die Vorproduktplatte war vom gleichen Typ wie in Beispiel 4 und hatte eine Dicke von 2,7 mm und eine Rohdichte von 0,65 g/cm³. Diese Vorproduktplatte wurde bei Raumtemperatur eine
25 Stunde in ein Imprägnierharz getaucht. Dieses Harz bestand aus 95 Gewichtsteilen Blendur VP KU 3-4520 und 5 Gewichtsteilen Blendur VP PU 90IK06. (Beide Komponenten wurden auch im Beispiel 3 in geringfügig anderer Zusammensetzung verwendet.) Der Harzgehalt der Platte betrug nach dem
30 Imprägnieren 15 Gew.-%. Die imprägnierte Platte wurde bei 150 °C für die Dauer von neun Minuten getempert, wobei das Harz in den B-Zustand überführt und angeliert wurde.

Anschließend wurde diese Platte noch warm in das auf 150 °C vorgeheizte Formwerkzeug eingelegt und in die Form gepreßt. Die mit Antihafmittel beschichtete Preßform blieb fünf Minuten geschlossen, wurde dann geöffnet und der inzwischen ausgehärtete Körper aus der Preßform entnommen.

Auch in diesem Beispiel wurde durch das Pressen kein im B-Zustand befindliches Harz aus dem imprägnierten Körper herausgequetscht, so daß sich an der Oberfläche des Formkörpers keine geschlossene Harzschicht ansammelte und der Formkörper keinerlei elektrisch isolierend wirkende Oberflächenzone zeigte.

Beispiel 6 (Vergleich, Stand der Technik)

Bei diesem Beispiel wird bewußt ein lösungsmittelhaltiges Epoxidharzsystem zum Imprägnieren verwendet. Es wurde die folgende Zusammensetzung des Harzsystems gewählt:

75 Teile der Epoxidharzsysteme 2 (siehe Beispiel 1)
mit den Hauptkomponenten Bisphenol-F-diglycidylether
und Methylhexahydrophthalsäureanhydrid ohne latenten
Katalysator und
25 Teile 2-Butanon (Lösungsmittel)

Die Viskosität dieses lösungsmittelhaltigen Harzsystems betrug bei Raumtemperatur 15 mPa·s. Das Vorprodukt hatte eine Rohdichte von 1,0 g/cm³, eine Plattendicke von 1 mm und einen Aschewert von kleiner 2 Gew.-%. Die Vakuumimprägnierung wurde wie in Beispiel 1, jedoch nicht bei 50°C sondern bei Raumtemperatur durchgeführt. Nach einer Imprägnierdauer von 6,5 Stunden wurde die nun imprägnierte Platte aus dem Bad genommen und nach Abwischen des oberflächlich anhaftenden Harzes gewogen. Der Harzgehalt betrug im nicht gehärteten Zustand 23 Gew.-%.

Die imprägnierte Platte wurde dann in einen vorgeheizten Umluftofen mit einer Temperatur von 150°C gebracht und nach 30 Minuten Härtedauer aus dem Ofen entnommen. Die Platte war dann von unterschiedlich großen Blasen übersät und
5 völlig unbrauchbar! Es konnte an ihr weder ein Durchgangswiderstand noch eine Heliumpermeabilität bestimmt werden.

Die gehärtete und mit Blasen übersäte Platte zeigte eine deutliche Gewichtsabnahme gegenüber dem frisch imprägnierten Zustand. Der Harzgehalt hatte sich durch die
10 Härtebehandlung von 23 % im nicht gehärteten Zustand auf 17,8 % im gehärteten Zustand reduziert. Dies konnte an den Proben der Beispiele 1 bis 5, in denen lösungsmittelfreie Harzsysteme eingesetzt worden waren, nicht beobachtet
15 werden. Der Gewichtsverlust war in diesem Beispiel 6 auf das Verdampfen des Lösungsmittels zurückzuführen. Da das Verdampfen des Lösungsmittels nicht nur an der Oberfläche des imprägnierten Körpers stattfand sondern auch im Innern des Körpers und das Entweichen durch darüberliegende
20 Materialschichten behindert wurde, wurden die Blasen aufgetrieben.

Würde man eine mit lösungsmittelhaltigem Harzsystem imprägnierte Platte in einem Formwerkzeug pressen und aushärten - wie in Beispiel 4 für lösungsmittelfreie
25 Harzsysteme beschrieben -, so würden die Schwierigkeiten noch weiter vergrößert, weil die freigesetzten Lösungsmitteldämpfe nicht ungehindert entweichen könnten und dadurch vermehrt und in unkontrollierbarer Weise Fehlstellen und Blasen in dem Körper entstünden. Eine Herstellung eines
30 geformten und mit einem lösungsmittelhaltigen Harz imprägnierten Körpers durch weiteres Verdichten in einer Pressvorrichtung und nachfolgendes Aushärten ist ohne

massive Qualitätsminderung des gewünschten Endprodukts in tragbaren Herstellungszeiten nicht möglich.

5 Der Vergleich des Beispiels 6 mit den Beispielen 1 bis 5 verdeutlicht in eindeutiger Weise den Fortschritt, der mit der erfindungsgemäßen Lösung erreicht worden ist.

10 Neben diesen oben genannten Beispielen ist eine Vielzahl von weiteren Körpern und Verfahrensweisen nach der Lehre dieser Erfindung darstellbar. Demgemäß ist die Erfindung nicht auf die in den Beispielen dargestellten Ausführungs-
formen beschränkt. Es sollen deshalb auch die nicht
dargestellten Varianten in diese Patentanmeldung
eingeschlossen sein, die der Fachmann aufgrund der ihm
15 durch diese Offenbarung gebotenen Informationen herstellen könnte.

Patentansprüche

1. Mit Kunstharzen imprägnierter Körper aus expandiertem
oder aus mindestens teilweise wieder verdichtetem
5 expandiertem Graphit,
dadurch gekennzeichnet, daß
dieser Körper entweder lösungsmittelfreie,
niedrigviskose, lagerstabile Harzsysteme aus der Gruppe
der Isocyanate mit ihren Reaktionspartnern und/oder
10 Epoxidharze oder durch Härten solcher Harzsysteme
erhaltene Polymere enthält.
2. Mit Kunstharzen imprägnierter Körper nach Patent-
anspruch 1,
15 dadurch gekennzeichnet, daß
das Epoxidharzsystem die Hauptkomponenten Bisphenol-A-
diglycidylether enthält.
3. Mit Kunstharzen imprägnierter Körper nach Patent-
20 anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß
das Epoxidharzsystem die Hauptkomponenten Bisphenol-F-
diglycidylether enthält.
- 25 4. Mit Kunstharzen imprägnierter Körper nach Patent-
anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß
das Epoxidharzsystem die Komponente
Methylhexahydrophthalsäureanhydrid enthält.
- 30 5. Mit Kunstharzen imprägnierter Körper nach Patent-
ansprüchen 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, daß
die verwendeten Epoxidharzsysteme einen oder keinen

latentem Katalysator enthalten.

6. Mit Kunstharzen imprägnierter Körper nach einem oder mehreren der Patentansprüche 1 bis 5,
5 dadurch gekennzeichnet, daß
die imprägnierten Körper Harzsysteme aus der Gruppe der Epoxide enthalten, die bei 50°C über eine Dauer von mehr als zwei Tagen, vorzugsweise von mehr als zwei Wochen eine Viskosität von unter 200 mPa·s,
10 vorzugsweise 150 mPa·s und darunter aufweisen.
7. Mit Kunstharzen imprägnierter Körper nach Patentanspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß
15 das verwendete Harzsystem die Hauptkomponente Diphenylmethandiisocyanat enthält.
8. Mit Kunstharzen imprägnierter Körper nach Patentansprüchen 1 und 7,
20 dadurch gekennzeichnet, daß
das verwendete Harzsystem die Hauptkomponenten Diphenylmethandiisocyanat und Bis(4,4'-glycidylphenoxyphenyl)-propan enthält.
9. Mit Kunstharzen imprägnierter Körper nach Patentansprüchen 1, 7 und 8,
25 dadurch gekennzeichnet, daß
die verwendeten modifizierten Isocyanat-Harzsysteme mindestens einen latenten Katalysator enthalten.
- 30 10. Mit Kunstharzen imprägnierter Körper nach einem oder mehreren der Patentansprüche 1 und 7 bis 9,
dadurch gekennzeichnet, daß
die Harzsysteme aus der Gruppe der Isocyanate mit ihren

Reaktionspartnern in dem mit einem dieser Harzsysteme imprägnierten Körper bei Raumtemperatur eine Lagerstabilität von mehr als zwei Tagen, vorzugsweise von mehr als zwei Wochen aufweist.

11. Mit Kunstharzen imprägnierter Körper nach einem oder mehreren der Patentansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß
- der imprägnierte Graphitkörper bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% und besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-% Harz aus der Gruppe der Isocyanate, Isocyanurate, Urethane oder Polyurethane oder/und Epoxide enthält.
12. Mit Kunstharzen imprägnierter Körper nach einem oder mehreren der Patentansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß
- das Vorprodukt keramische oder mineralische, elektrisch nicht leitfähige oder elektrisch leitfähige Füllstoffe enthält.
13. Mit Kunstharzen imprägnierter Körper nach einem oder mehreren der Patentansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß
- dieser Körper mindestens zwei jeweils für sich zusammenhaltende Netzwerke aufweist, von denen das eine aus einem zusammenhängenden Gerüst aus expandiertem oder aus expandiertem und danach mindestens teilweise wieder verdichtetem, elektrisch gut aber auch thermisch noch gut leitfähigem Graphit besteht und das andere aus einem zusammenhängenden System aus in den Graphit eingedrungenem Kunststoff besteht.

14. Mit Kunstharzen imprägnierter Körper nach Patent-
anspruch 13,
dadurch gekennzeichnet, daß
dieser Körper lediglich in oberflächennahen Zonen oder
in einem Teil des Körpers Harzsysteme aus der Gruppe
der Isocyanate und ihren Reaktionspartnern oder/und
Epoxide enthält.
15. Mit Kunstharzen imprägnierter Körper nach Patent-
anspruch 14,
dadurch gekennzeichnet, daß
dieser Körper aus einer der genannten Gruppen
entstandene ausgehärtete Polymerharzsysteme enthält.
16. Mit Kunstharzen imprägnierter Körper nach Patent-
ansprüchen 14 und 15,
dadurch gekennzeichnet, daß
dieser Körper an seiner Oberfläche keinen geschlossenen
Harzfilm enthält und elektrisch leitend kontaktierbar
ist.
17. Verfahren zum Herstellen eines mindestens ein Kunstharz
enthaltenden Körpers nach Patentanspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß
ein Körper aus expandiertem und mindestens teilweise
wieder verdichtetem expandiertem Graphit mit offenem
Porensystem hergestellt oder ausgewählt wird,
dieses Vorprodukt mit mindestens einem lösungs-
mittelfreien, niedrigviskosen und polymerisierbaren
Harzsystem aus der Gruppe der Isocyanate und ihren
Reaktionspartnern oder/und Epoxide imprägniert, dieses
nicht gehärtete Zwischenprodukt in den B-Zustand
überführt wird,
dieses im B-Zustand befindliche Zwischenprodukt
entweder zunächst so belassen oder zu einem Formkörper

5 verarbeitet wird und dann das imprägnierte, nicht ausgehärtete Zwischenprodukt oder der aus dem nicht gehärteten Zwischenprodukt hergestellte harzhaltige, nicht ausgehärtete Formkörper einer Härtingsbehandlung für die Harzsysteme unterworfen wird.

18. Verfahren zur Herstellung eines mindestens ein Kunstharz enthaltenden Körpers nach Patentanspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß
10 der mit mindestens einem Harzsystem aus der Gruppe der Isocyanate mit ihren Reaktionspartnern oder/und Epoxide imprägnierte Körper gleichzeitig geformt und thermisch gehärtet wird.

15 19. Verfahren zur Herstellung eines mindestens ein Kunstharz enthaltenden Körpers nach Patentansprüchen 17 und 18, dadurch gekennzeichnet, daß
ein Vorprodukt aus expandiertem oder aus expandiertem
20 und mindestens teilweise wieder verdichtetem expandiertem Graphit mit offenem Porensystem und mit einem Aschewert von nicht mehr als vier Prozent, vorzugsweise von nicht mehr als zwei Prozent eingesetzt wird.

25 20. Verfahren zur Herstellung eines mindestens ein Kunstharz enthaltenden Körpers nach einem oder mehreren der Patentansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß
30 ein Vorprodukt aus expandiertem oder aus expandiertem und mindestens teilweise wieder verdichtetem expandiertem Graphit mit offenem Porensystem und mit einer Rohdichte im Bereich von 0,1 bis 1,8 g/cm³, vorzugsweise mit einer Rohdichte im Bereich von 0,3 bis
35 1,5 g/cm³ und besonders bevorzugt mit einer Rohdichte

im Bereich von 0,5 bis 1,3 g/cm³ verwendet wird.

21. Verfahren zur Herstellung eines mindestens ein
Kunstharz enthaltenden Körpers nach einem oder mehreren
5 der Patentansprüche 17 bis 20,
dadurch gekennzeichnet, daß
das Vorprodukt aus expandiertem oder aus mindestens
teilweise wieder verdichtetem expandiertem Graphit mit
offenem Porensystem mit einem oder mehreren Harz-
10 systemen aus der Gruppe der Isocyanate mit ihren
Reaktionspartnern oder/und Epoxide imprägniert wird.
22. Verfahren zur Herstellung eines mindestens ein
Kunstharz enthaltenden Körpers nach einem oder mehreren
15 der Patentansprüche 17 bis 21,
dadurch gekennzeichnet, daß
Epoxidharzsysteme eingesetzt werden, die bei 50°C eine
Viskosität unter 100 mPa·s, vorzugsweise von unter
70 mPa·s aufweisen.
- 20 23. Verfahren zur Herstellung eines mindestens ein
Kunstharz enthaltenden Körpers nach einem oder mehreren
der Patentansprüche 17 bis 21,
dadurch gekennzeichnet, daß
25 Isocyanat-Harze mit ihren Reaktionspartnern eingesetzt
werden, die bei Raumtemperatur eine Viskosität von
unter 100 mPa·s, vorzugsweise von unter 50 mPa·s
aufweisen.
- 30 24. Verfahren zur Herstellung eines mindestens ein Kunst-
harz enthaltenden Körpers nach einem oder mehreren der
Patentansprüche 17 bis 23,
dadurch gekennzeichnet, daß
die latent katalysierten Harzsysteme aus der Gruppe der

- Isocyanate mit ihren Reaktionspartnern oder/und aus der Gruppe der Epoxide in dem mit den Harzen imprägnierten Körper unter der Einwirkung von Temperaturen zwischen 120 und 180°C in weniger als zwei Stunden bis herunter zu weniger als fünfzehn (15) Minuten ausgehärtet werden, wobei der niedrigen Temperatur die lange Härtezeit und umgekehrt der hohen Temperatur die kurze Härtezeit zuzuordnen ist.
25. Verfahren zur Herstellung eines mindestens ein Kunstharz enthaltenden Körpers nach Patentanspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß die nicht latent katalysierten Harzsysteme aus der Gruppe Isocyanate mit ihren Reaktionspartnern oder/und aus der Gruppe der Epoxide in dem mit Harz imprägnierten Körper unter der Einwirkung von Temperaturen zwischen 120 und 180°C in weniger als vierzig Stunden bis herunter zu weniger als vierundzwanzig Stunden ausgehärtet werden, wobei der niedrigen Temperatur die lange Härtezeit und umgekehrt der hohen Temperatur die kurze Härtezeit zuzuordnen ist.
26. Verfahren zur Herstellung eines mindestens ein Kunstharz enthaltenden Körpers nach einem oder mehreren der Patentansprüche 17 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß das Vorprodukt aus expandiertem und mindestens teilweise wieder verdichtetem expandiertem Graphit mit offenem Porensystem beim Imprägniervorgang bis zu 100 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% seines Eigengewichtes an Isocyanat- und/oder Epoxid-Harzsystemen aufnimmt.

27. Verfahren zur Herstellung eines mindestens ein
Kunstharz enthaltenden Körpers nach einem oder mehreren
der Patentansprüche 17 bis 26,

dadurch gekennzeichnet, daß

5 der expandierte Graphit mit keramischen, elektrisch
nicht leitfähigen oder elektrisch leitfähigen
Füllstoffen gemischt, zu einem füllstoffhaltigen
Vorprodukt verarbeitet wird und dann mit Harz
imprägniert wird.

10

28. Verwendung von Kunstharze enthaltenden Körpern nach den
vorgenannten Patentansprüchen,

dadurch gekennzeichnet, daß

15 die Körper, die ausgehärtete Kunstharze enthalten, als
Dichtungselemente, als Komponenten in Brennstoffzellen,
oder als Wärmeleitelemente eingesetzt werden.

Imprägnierter Körper aus expandiertem Graphit

5 Zusammenfassung

Körper aus expandiertem Graphit werden mit niedrigviskosen, lösungs-mittelfreien, lagerstabilen, polymerisierenden Harzen aus der Gruppe der Isocyanate und deren Reaktions-partner und/oder Epoxidharze bis zu Harzgehalten von 50 Gew.-% imprägniert. Um das zu ermöglichen, verwendet man ein Vorprodukt aus expandiertem Graphit mit offenem Porensystem, mit einem besonders bevorzugten Bereich von Rohdichten von 0,5 bis 1,3 g/cm³ und mit einem Aschewert von höchstens 4 Gew.-%. Solche Körper können anteilig auch Zuschlagstoffe enthalten. Die imprägnierten, geformten und rasch härtbaren Graphitkörper werden als Dichtungselemente, als Komponenten in Brennstoffzellen oder als Wärmeleit-elemente eingesetzt.